

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 746 640

(21) N° d'enregistrement national : 96 03814

(51) Int Cl⁶ : A 61 K 7/11, A 61 K 7/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27.03.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 03.10.97 Bulletin 97/40.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : SEBAG HENRI, MOUGIN NATHALIE, LION BERTRAND et MONDET JEAN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : L'OREAL.

(54) UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES A SQUELETTE HYDROPHILE ET RIGIDE, GREFFES PAR DES MACROMONOMERES HYDROPHOBES ET FLEXIBLES ; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE.

(57) La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le squelette (S) est constitué d'un copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse T_g supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette (S) au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T_g inférieure à 25°C ainsi que les compositions cosmétiques ou dermatologiques mises en oeuvre.

FR 2 746 640 - A1



**UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES A SQUELETTE RIGIDE ET
HYDROPHILE, GREFFES PAR DES MACROMONOMERES FLEXIBLES ET
HYDROPHOBES ; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE**

5 La présente invention a trait à l'utilisation de copolymères à squelette, rigide et hydrophile, obtenus par polymérisation radicalaire ou polycondensation et greffés par des macromonomères, flexibles et hydrophobes dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques ainsi que les compositions mises en oeuvre.

10 Pour de nombreuses applications cosmétiques, notamment celles destinées au traitement et au soin des cheveux, de la peau ou des cils, on utilise des polymères susceptibles, après application sur le support à traiter et séchage, de former un dépôt ayant des propriétés mécaniques et des propriétés d'adhésion. On recherche dans cette optique des polymères à caractère hydrophile pour s'éliminer facilement sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs. On recherche parallèlement à obtenir un dépôt hydrophobe

15 en surface pour, d'une part, résister à l'humidité environnante notamment un dépôt non-hydroscopique au toucher, un dépôt résistant à la pluie (applications capillaires ou pour la peau) ou un dépôt résistant au liquide lacrymal (mascaras). D'autre part, on recherche un dépôt hydrophobe pour apporter des propriétés cosmétiques telles que la douceur au toucher généralement conférés par les substances hydrophobes en cosmétique.

Pour réunir toutes ces caractéristiques, on mélange en général des polymères d'hydrophilie et d'hydrophobicité différentes ou bien on associe à un polymère hydrophile une substance hydrophobe. Il est généralement difficile de contrôler parfaitement la stratification de ces mélanges après séchage du dépôt pour obtenir à la fois de bonnes propriétés mécaniques et d'adhésion et une surface hydrophobe.

25 Un autre problème relatif aux polymères de dépôt se pose dans le domaine du capillaire, en particulier dans le cadre des produits pour le maintien ou la fixation des cheveux. En effet, il est souvent difficile d'adapter les propriétés du polymère devant se déposer pour obtenir à la fois une bonne fixation de la chevelure, une bonne tenue de cette fixation et une élimination facile au peignage ou au brossage. En effet, pour réaliser une bonne fixation des cheveux, on plastifie le polymère fixateur pour ramener sa température de transition de phase à la température ambiante. On obtient alors dans ces conditions une élimination difficile au brossage ou au peignage.

30 L'un des objectifs de la présente invention est donc d'utiliser dans des compositions cosmétiques ou dermatologiques des polymères ayant des propriétés filmogènes satisfaisantes, qui soient hydrophobes en surface et pouvant facilement s'éliminer sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs.

35 Un autre objectif de l'invention est d'utiliser dans et pour la préparation de compositions capillaires de coiffage des polymères ayant à la fois des caractéristiques de fixation importantes résistant bien à de faibles sollicitations mécaniques et une bonne rigidité sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un plastifiant ou du moins avec de faibles quantités de plastifiant, pour s'éliminer ensuite très facilement au brossage ou au peignage.

40 La Demanderesse a découvert de manière surprenante que ces objectifs pouvaient être atteints en utilisant dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, des copolymères greffés particuliers dont le squelette est hydrophile et rigide, constitué d'un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins un greffon macromonomère flexible et hydrophobe.

- La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le squelette (S) est constitué d'un copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette (S) au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T'g inférieure à 25°C.
- La présente invention concerne également des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un copolymère greffé dont le squelette est constitué d'un copolymère (S) hydrophile, de température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T'g inférieure à 25°C.
- D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.
- On entend par «copolymère hydrophile» dans tout le texte de la description, tout copolymère soluble ou dispersible dans l'eau, les alcools inférieurs (en C₁-C₄) ou les mélanges d'eau et d'alcool(s) inférieur(s).
- On entend par «polymère hydrophobe» dans tout le texte de la description, tout polymère insoluble dans l'eau, les alcools inférieurs (en C₁-C₄) ou les mélanges d'eau et d'alcool(s) inférieur(s).
- On entend par «macromonomère» dans tout le texte de la description, tout oligomère comportant sur une seule extrémité, soit un groupe à insaturation éthylénique susceptible de polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette (S) du copolymère de l'invention et de se greffer sur la chaîne polymérique du squelette (S) ; soit un groupe fonctionnel réactif susceptible de réagir avec les monomères (A) et (B) du squelette (S) ou bien avec le squelette (S) préalablement formé.
- Les macromonomères (M) greffés par liaison covalente sur la chaîne polymérique du squelette (S) des copolymères de l'invention, sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères hydrocarbonés, hydrofluorocarbonés ou fluorocarbonés ayant une température de transition vitreuse T'g inférieure à 25°C.
- Les macromonomères (M) ont une température de transition vitreuse T'g de préférence inférieure ou égale à 10°C et plus particulièrement inférieure ou égale à 0°C.
- Les macromonomères (M) sont de plus hydrophobes, c'est-à-dire insolubles dans l'eau et ont une tension de surface généralement inférieure ou égale à 40 dyne/cm à 20°C.
- Ils présentent de préférence un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 200 à 20 000.
- Parmi les macromonomères (M) greffés sur les copolymères de l'invention, on peut citer :
- (a) les polymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C₂-C₁₈, de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal choisi parmi vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, éthacryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en C₁-C₄, cycloalcényle en C₁-C₆, ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant (telle que -OH, -NH₂, -COOH, anhydride) ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation (telle que diol, diamine, diacide carboxylique), parmi lesquels on peut

- citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité mono-méthacrylate tels que les produits vendus sous le nom par la société TOA GOSEI ; les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité monoacrylate ou monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryl) ou de poly(méthacrylate de stéaryl) ;
- (b) les polyoléfines de T_g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polyoléfine à chaîne très courte comme par exemple les macromonomères de polybutadiène hydrogéné ou de polyisoprène hydrogéné ne comportant que 3 ou 4 motifs répétitifs, et plus particulièrement l'acrylate ou le méthacrylate de phytol (tétraméthyl 3, 7 11, 15-2 hexadécène-1-ol).
- (c) les polymères vinyliques de T_g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- (d) les polymères ou copolymères de monomères fluorés ou perfluorés, de T_g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier les homopolymères ou copolymères de (méth)acrylate de perfluoroalkyle ;
- (e) les polyesters de T_g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation, parmi lesquels on peut citer en particulier les polyesters aliphatiques constitués de longues séquences carbonées comme les polyesters d'acide 12-hydroxystéarique, les polysébaçates de diols aliphatiques constitués de longues séquences carbonées (par exemple hexanediol).
- Les macromonomères (M) sont présents dans la composition des copolymères de l'invention dans une proportion allant de préférence de 1 à 60% en poids par rapport au poids total du copolymère greffé.
- Les copolymères greffés conformes à la présente invention, présentent de préférence un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 10 000 à 5 000 000.
- Ils sont en général hydrophiles à savoir solubles ou dispersibles dans les milieux aqueux, les milieux alcooliques ou hydroalcooliques à base d'alcools inférieurs. Ils peuvent être non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; les groupes ioniques étant situés préférentiellement dans la structure du squelette (S) pour apporter l'hydrophilie.

Le squelette (S) des copolymères de l'invention ont une température de transition de phase Tg supérieure à 25°C et de préférence supérieure ou égale à 35°C.

5 Le squelette (S) des copolymères de l'invention est constitué d'un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation.

- Le squelette (S) obtenu par voie radicalaire, résulte, de préférence, de la polymérisation :
 (a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A) à insaturation éthylénique, et
 10 (b) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (B) polaires et hydrophiles, à insaturation éthylénique ; les monomères (A) et (B) étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.

15 Les monomères du type (A) sont choisis par exemple dans le groupe constitué par :

- les esters ou les amides acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphaticques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₄ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le tertio-butyl acrylamide ;
- les esters ou amides vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphaticques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₆, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
- 25 - les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué ;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés ;
- leurs mélanges.

30 Les monomères du type (B) de l'invention sont choisis parmi les monomères hydrophiles et polaires à insaturation éthylénique anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ou leurs mélanges.

Parmi les monomères (B) anioniques, on peut citer :

- 35 - les monomères comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée tels que les mono acides carboxyliques comme les acides acrylique, méthacrylique, crotonique ; les diacides carboxyliques ou les anhydrides d'acide ainsi que leurs monoesters ou monoamides comme l'anhydride maléique sous forme de diacide, de monoester ou monoamide, l'acide itaconique ;
- 40 - les monomères comportant au moins une fonction acide sulfonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée tels que l'acide vinyl- ou styrène sulfonique, l'acide acrylamido-2 méthylpropane-2 sulfonique ;
- 45 - les monomères comportant au moins une fonction acide phosphorique ou phosphonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

50 Les monomères anioniques (B) sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés par un composé monobasique telle qu'une base minérale comme la soude ou la potasse, ou un aminoalcool par exemple pris dans le groupe constitué par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la tri(hydroxy-2) propyl-1 amine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 (AMPD), l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

Parmi les monomères (B) cationiques, on peut citer :

- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisées tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la viny-lamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium.

5

Les monomères cationiques (B) sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés par un acide organique minéral ou organique tel que les acides chlorhydrique, acétique, lactique ou glycolique ou bien partiellement ou totalement quaternisés par un halogénure d'alkyle, de cycloalkyle, d'aryle ou un dialkylsulfate (diméthyl- ou diéthylsulfate).

10

Parmi les monomères (B) amphotères, on peut citer les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium) ou par des sultones cycliques (propane sultone).

15

Parmi les monomères (B) non-ioniques, on peut citer :

20

- les (méth)acrylate d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que (méth)acrylate de 2-hydroxy éthyle, (méth)acrylate de 2-hydroxy propyle,
- les acrylamides tels que acrylamide, méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;
- la N-vinylpyrrolidone ;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol à extrémité hydroxyle ou éther.

25

Le squelette (S) obtenu par polycondensation résulte, de préférence, de la réaction :
(a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A') polycondensable et éventuellement

30

(b) d'un monomère ou un mélange de monomères (B') polycondensable avec le ou les monomères (A') portant au moins un groupe fonctionnel hydrophile apportant la solubilité ou la dispersibilité dans l'eau, les milieux alcooliques ou les milieux hydroalcooliques ; les monomères (A') et (B') étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.

35

Les squelettes (S) du type polycondensat sont choisis par exemple parmi les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes ou les polyesteramides.

40

Les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être obtenus par copolymérisation directe radicalaire de monomères (A) et (B) tels que définis ci-dessus constituant le squelette (S) et d'un macromonomère (M) présentant sur une seule extrémité un groupe à insaturation éthylénique copolymérisable avec les monomères (A) et (B).

45

La polymérisation directe radicalaire peut être faite alors en solution dans un solvant commun ou un mélange de solvants communs. Elle peut également être effectuée en milieu hétérogène, en particulier en suspension ou en émulsion dans l'eau ; le macromonomère étant dissous dans le mélange avec les monomères (A) et (B) tels que définis ci-dessus.

50

Lorsque le squelette (S) est un polycondensat tel qu'un polyester, un polyamide, un polyuréthane ou un polyesteramide, les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être obtenus par polycondensation directe de monomères (A') et (B') tels que définis ci-dessus constituant le squelette (S) et d'un macromonomère (M) présentant sur une seule extrémité deux fonctions réactives terminales (par exemple diol, diamine, diacide

carboxylique, anhydride d'acide) susceptible de polycondenser avec les monomères (A') et (B').

5 La polycondensation directe peut être réalisée en solution, en dispersion ou en milieu fondu selon une réaction du type estéification, amidification, transestéification ou transamidification.

10 Enfin, les copolymères greffés conformes à l'invention peuvent être aussi obtenus en faisant réagir le copolymère du squelette (S), préalablement synthétisé, avec un macro-monomère (M) présentant une fonction terminale réactive appropriée susceptible d'interagir avec le squelette (S) de préférence monofonctionnelle (amine, alcool, acide carboxylique, anhydride, époxy...). La réaction est généralement effectuée en solution ou dans un milieu fondu.

15 Les compositions cosmétiques et dermatologiques selon l'invention contiennent donc dans un support cosmétiquement acceptable les polymères tels que décrits ci-dessous, pour des applications aussi variées que celles rencontrées par exemple dans le domaine du capillaire, du maquillage ou bien encore des soins de la peau, ou de tout autre domaine cosmétique dans lequel l'utilisation d'une substance filmogène est désirable ou recherchée.

20 Les copolymères greffés selon l'invention peuvent être utilisés seuls comme agent filmogène ou bien comme additif à des agents filmogènes conventionnels dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

25 Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner :

30 - le domaine des produits capillaires (lavage, soin ou beauté des cheveux), où les compositions selon l'invention, peuvent se présenter sous forme d'aérosols, de mousse, de shampoings, d'après-shampoings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de mise en plis ou encore de fixation.

35 - le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des ongles, des cils ou des lèvres, où les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de vernis à ongle ; de mascaras ou de eye-liners ; de rouges à lèvres.

40 - dans le domaine des produits de soin de la peau (crèmes, laits, lotions, masques, sérum, produits solaires).

45 La concentration en copolymère greffé dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention est généralement comprise entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 1 et 30% en poids total de la composition. Elle varie selon l'application cosmétique ou dermatologique envisagée.

50 Dans le cas des vernis à ongles, cette proportion est en général supérieure ou égale à 30% en poids lorsque le copolymère de l'invention est utilisé seul comme agent filmogène.

50 Le support cosmétiquement acceptable des compositions selon l'invention est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

Parmi ces solvants organiques, on utilise plus particulièrement les alcools inférieurs en C₁-C₄ tels que l'éthanol.

5 Les copolymères greffés selon l'invention sont dissous ou en dispersion dans le support des compositions de l'invention.

Les compositions peuvent en outre, et bien entendu, contenir divers adjuvants destinés à la rendre acceptable dans une application cosmétique particulière.

10 Les compositions selon l'invention peuvent contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants (agents anti-chute, anti-pelliculaire...), des antiperspirants, des agents alcanisants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphotères compatibles avec les copolymères greffés de l'invention et des agents propulseurs lorsque les compositions se présentent sous forme aérosol.

20 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25 L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie ci-dessus.

30 Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE 1 A 6 DE PREPARATION

35 **EXEMPLE 1 :** Préparation d'un téломère poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à terminaison OH et de poids moléculaire 1150

40 Dans un réacteur avec barbotage d'azote, réfrigérant, agitation mécanique centrale, thermomètre, on introduit successivement : 52,1g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 100g de tétrahydrofurane, 3,9g de mercaptoéthanol et 0,5g d'azobisisobutyronitrile. On homogénéise sous agitation à température ambiante avec barbotage d'azote. On chauffe ensuite sous agitation à 66°C en maintenant le barbotage d'azote et on laisse réagir dans ces conditions pendant 24 heures. En fin de synthèse, on ramène à température ambiante, on évapore le solvant à pression atmosphérique dans le réacteur, puis on distille les restes de mercaptoéthanol en établissant un vide de 10⁻² millibars. On obtient ainsi le téломère sous forme d'huile.

50 L'indice d'hydroxyle final est de 48,9 ce qui correspond à un poids moléculaire de 1150 pour une fonctionnalité de 1.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane donne 4 pics principaux à 1720, 700, 460 et 170.

EXEMPLE 2 : **Préparation d'un macromonomère (M) à terminaison acrylate obtenu à partir du télomère de l'exemple 1**

5 Dans un réacteur de 500ml à agitation centrale, thermomètre, réfrigérant, on introduit 30g de télomère de l'exemple 1 (0,0262 moles), 3,2g triéthylamine et 60g de toluène. Au-dessus du réacteur et contenu dans une ampoule à introduction, on place 2,85g (0,0312 moles) de chlorure d'acryloyle dans 10g de toluène. On refroidit le réacteur à 5°C et on introduit goutte à goutte la solution de chlorure d'acryloyle en maintenant la température inférieure à 10°C. Une fois l'ajout effectué, on laisse revenir sous agitation à température ambiante et on maintient la réaction pendant 18 heures.

10 On filtre la solution obtenue sur fritté pour éliminer le précipité de chlorhydrate de triéthylamine. Le filtrat obtenu est dilué par 500ml de chlorure de méthylène et extrait deux fois à l'eau. Après extraction, la solution est débarrassée du solvant par évaporation sous vide à l'évaporateur rotatif.

15 On obtient ainsi un rendement global de 80% (étape de télomérisation de l'exemple 1 et étape de fonctionnalisation). Le produit se présente sous forme d'huile.

20 La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane donne 4 pics principaux à 1900, 880, 580 et 350.

25 La température de transition vitreuse T_g théorique de ce macromonomère est inférieure à - 50°C d'après le POLYMER HANDBOOK 3ème édition, Wiley Interscience.

EXEMPLE 3 : **Préparation d'un télomère poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à terminaison OH et de poids moléculaire 4650**

30 On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 1 en utilisant 52,1g d'acrylate d'éthyl-2 hexyle, 100g de tétrahydrofurane, 1g de mercaptoéthanol et 0,45g d'azobisisobutyronitrile.

35 L'indice d'hydroxyle final est de 72 ce qui correspond à un poids moléculaire de 4650 pour une fonctionnalité de 1.

EXEMPLE 4 : **Préparation d'un macromonomère (M) à terminaison acrylate obtenu à partir du télomère de l'exemple 3**

40 On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 2 en utilisant :
- dans le réacteur : 30g de télomère de l'exemple 3 (0,0066 moles), 0,78g triéthylamine et 70g de toluène ;
- dans l'ampoule à introduction, 0,7g (0,0079 moles) de chlorure d'acryloyle dans 10g de toluène.

45 On obtient ainsi un rendement global de 80% (étape de télomérisation de l'exemple 3 et étape de fonctionnalisation). Le produit se présente sous forme d'huile.

50 La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 4300.

55 La température de transition vitreuse T_g théorique de ce macromonomère est inférieure à -50°C d'après le POLYMER HANDBOOK 3ème édition, Wiley Interscience.

EXEMPLE 5 : **Préparation d'un copolymère acrylique greffé à partir du ma cromonomère (M) de l'exemple 2**

- 5 On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :
- Acrylate de tertio-butyle (A) 60% en poids
- Acide acrylique (B) 20% en poids
- Macromonomère (M) de l'exemple 2 20% en poids
- 10 Dans un réacteur avec agitation centrale, réfrigérant, thermomètre, barbotage d'azote, on introduit 100g du mélange de monomères décrit ci-dessus, 100g d'éthanol et 1ml de tertio-butyl peroxy 2-éthyl hexanoate à 97% (vendu par la société AKZO sous le nom TRIGONOX 21 S). On agite à température ambiante sous barbotage d'azote pour homogénéiser l'ensemble. On porte ensuite au reflux (78°C) sous agitation et barbotage d'azote. On laisse réagir dans ces conditions pendant 18 heures. En fin de synthèse, on revient à température ambiante, on dilue par 50 ml environ d'acétate d'éthyle et on purifie le polymère par précipitation de la solution dans 8 l d'éther de pétrole. On sèche le précipité sous vide à température de 50°C jusqu'à poids constant.
- 20 Le rendement est de 80%. L'indice d'acide est de 168,5.

La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 101 000.

- 25 La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 73°C.

EXEMPLE 6: **Préparation d'un copolymère acrylique greffé à partir du ma cromonomère (M) de l'exemple 4**

- 30 On réalise le copolymère greffé acrylique à partir de la composition suivante :
- Acrylate de tertio-butyle (A) 60% en poids
- Acide acrylique (B) 20% en poids
- Macromonomère (M) de l'exemple 4 20% en poids
- 35 On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 5.
- 40 Le rendement est de 85%. L'indice d'acide est de 180.
- 45 La caractérisation de la distribution des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique donne 1 seul pic principal correspondant à un poids moléculaire de 115 400.
- 45 La température de transition vitreuse Tg du squelette, mesurée par DSC (calorimétrie différentielle) est de 90°C.

EXEMPLES A, B ET C DE COMPOSITIONEXAMPLE A : Spray de coiffage en aérosol

5

Composition A :

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 5 8% en poids M.A.
(M.A.matière active)
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

10

Pressurisation :

- Composition A 37% en poids
- Diméthyléther 43% en poids
- Pentane 20% en poids

15

EXAMPLE B : Spray de coiffage en aérosol20 **Composition B:**

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 6 5,4% en poids M.A.
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 75% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

25 **Pressurisation :**

- Composition B 37% en poids
- Diméthyléther 43% en poids
- Pentane 20% en poids

30

EXAMPLE C : Spray de coiffage en flacon pompe

- Copolymère acrylique greffé de l'exemple 5 2% en poids M.A.
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50% qsp
- Ethanol qsp 100% en poids

40 Les trois compositions A, B et C, après application sur cheveux en finition de coiffure, apportent une bonne fixation de la chevelure avec une bonne facilité de démêlage et un toucher lisse et agréable après brossage.

REVENDICATIONS

1. Utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère greffé dont le squelette (S) est constitué d'un copolymère hydrophile, de température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C, obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation et comportant sur la chaîne du squelette au moins un greffon constitué d'un macromonomère (M) hydrophobe et de température de transition vitreuse T'g inférieure à 25°C.
- 5 10 2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont choisis parmi les macromonomères hydrophobes hydrocarbonés, hydrofluorocarbonés ou fluorocarbonés ayant une température de transition de phase T'g inférieure à 25°C.
- 15 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, selon laquelle les macromonomères (M) greffés ont une température de transition de phase T'g inférieure à 10°C et de préférence inférieure ou égale à 0°C.
- 20 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon laquelle les macromonomères (M) greffés ont une tension de surface généralement inférieure ou égale à 40 dyne/cm à 20°C.
- 25 25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon laquelle les macromonomères (M) greffés ont un poids moléculaire moyen, mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 200 à 20 000.
- 30 30 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont choisis dans le groupe constitué par :
 - (a) les polymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C₂-C₁₈, de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal choisi parmi vinyle, allyle, méthallyle, (méth)acryloyle, éthacryloyle, vinylbenzoyle, vinylbenzyle, alcényle en C₁-C₄, cycloalcényle en C₁-C₆, ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- 35 35
 - (b) les polyoléfines de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- 40 40
 - (c) les polymères vinyliques de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- 45 45
 - (d) les polymères ou copolymères de monomères fluorés ou perfluorés, de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;
- 50 50
 - (e) les polyesters de T'g inférieure à 25°C et présentant un groupe terminal à insaturation éthylénique ou une fonction réactive terminale susceptible d'interagir avec le sque-

squelette (S) ou les monomères le constituant ou une fonction réactive terminale susceptible de participer à une polycondensation ;

7. Utilisation selon la revendication 6, selon laquelle les macromères sont choisis dans le groupe constitué par :
 - les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de butyle) à extrémité monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité monoacrylate ou monométhacrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly(méthacrylate de stéaryle) ; les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène ; les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène ; les macromonomères de polybutadiène ; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène hydrogéné ou de polyisoprène hydrogéné ne comportant que 3 ou 4 motifs répétitifs et plus particulièrement l'acrylate ou le méthacrylate de phytol (tétraméthyl 3, 7 11, 15-2 hexadécène-1-ol) ; les homopolymères ou copolymères de (méth)acrylate de perfluoroalkyle ; les polyesters aliphatiques constitués de longues séquences carbonées.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon laquelle les macromonomères (M) greffés sont présents dans la composition des copolymères de l'invention dans une proportion allant de 1 à 60% en poids par rapport au poids total du copolymère greffé.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le copolymère greffé présente un poids moléculaire moyen mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 10 000 à 5 000 000.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le squelette (S) des copolymères de l'invention a une température de transition de phase Tg supérieure ou égale à 35° C.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon laquelle le squelette (S) est constitué d'un copolymère obtenu par polymérisation radicalaire :
 - (a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A) à insaturation éthylénique, et
 - (b) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (B) polaires et hydrophiles, à insaturation éthylénique.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon laquelle le squelette (S) est constitué d'un copolymère obtenu par polycondensation :
 - (a) d'au moins un monomère ou un mélange de monomères (A') polycondensables et éventuellement
 - (b) d'un monomère ou un mélange de monomères (B') polycondensables avec le ou les monomères (A') et portant au moins un groupe fonctionnel hydrophile apportant la solubilité ou la dispersibilité dans l'eau, les milieux alcooliques ou les milieux hydroalcooliques ; les monomères (A') et (B') étant choisis de telle sorte que la température de transition de phase Tg du squelette (S) soit supérieure à 25°C.
13. Utilisation selon la revendication 11, le squelette (S) est un polycondensat choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes ou les polyesteramides.

14. Utilisation selon la revendication 11, selon laquelle les monomères (A) sont choisis par exemple dans le groupe constitué par :
- les esters ou les amides acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques ;
- 5 - les esters ou amides vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques et/ou d'alcools aromatiques ;
- les oléfines ;
 - les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés ainsi que leurs mélanges.
- 10 15. Utilisation selon la revendication 11 ou 14, selon laquelle les monomères (A) sont choisis dans le groupe constitué par :
le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle , le tertio-butyl acrylamide, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle, l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué ou leurs mélanges.
- 15 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11, 14 et 15, selon laquelle les monomères (B) sont choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique, hydrophiles et polaires, anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ou leurs mélanges.
- 20 17. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) anioniques sont choisis dans le groupe constitué par :
- les monomères comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée ;
 - les monomères comportant au moins une fonction acide sulfonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée ;
 - les monomères comportant au moins une fonction acide phosphorique ou phosphonique, sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisée.
- 25 18. Utilisation selon la revendication 17, selon laquelle les monomères (B) anioniques sont choisis parmi les mono acides carboxyliques ; les diacides carboxyliques ou les anhydrides d'acide ainsi que leurs monoesters ou monoamides ; l'acide vinyl- ou styrène sulfonique ; l'acide acrylamido-2 méthylpropane-2 sulfonique, lesdits monomères étant sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisées.
- 30 19. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) cationiques sont choisis dans le groupe constitué par :
les monomères comportant au moins une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisées.
- 35 20. Utilisation selon la revendication 19, selon laquelle les monomères (B) cationiques sont choisis dans le groupe constitué par :
le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, le vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium, lesdits monomères étant sous forme libre ou bien sous forme partiellement ou totalement neutralisées ou bien sous forme partiellement ou totalement quaternisées.
- 40 21. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) amphotères sont choisis dans le groupe constitué par :
les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile ou par des sultones cycliques.
- 45 50

22. Utilisation selon la revendication 16, selon laquelle les monomères (B) non-ioniques sont choisis dans le groupe constitué par :
- les (méth)acrylate d'hydroxyalkyle en C₁-C₄;
 - les acrylamides ;
- 5 - la N-vinylpyrrolidone ;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol à extrémité hydroxyle ou éther.
- 10 23. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un support cosmétiquement acceptable au moins un copolymère greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
- 15 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la concentration en copolymère greffé dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 1 et 30% par rapport au poids total de la composition.
- 20 25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que le support cosmétiquement acceptable est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.
- 25 26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les solvants organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi les alcools inférieurs en C₁-C₄.
- 30 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le copolymère greffé est dissous ou en dispersion dans le support de la composition.
- 35 28. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaisseurs, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants, des antiperspirants, des agents alcanisants, des agents acidifiants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphotères et les agents propulseurs
- 40 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.
- 45 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage.
31. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 30, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition pour le soin de la peau.
- 50 32. Utilisation d'un copolymère greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 comme agent filmogène, ou comme additif d'agent filmogène, dans une et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique.

33. Procédé de traitement des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 23 à 28.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2746640

N° d'enregistrement
nationalFA 525609
FR 9603814

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
A	WO-A-92 16187 (PROCTER & GAMBLE) 1 Octobre 1992 * revendication 1 * * page 9, ligne 30 - page 12, ligne 34 * ---	1,6,23, 28,29			
A	US-A-4 496 708 (DEHM DAVID C ET AL) 29 Janvier 1985 * ABREGE * * colonne 5, ligne 25 - ligne 35; tableau 1 * ---	1,6,11, 13			
A	US-I-B464491 (PAVLIK ET AL.) 30 Mars 1976 * colonne 2, ligne 14 - ligne 65; revendications 1,2 * ---	1,2,6, 11,14, 23,29,32			
A	WO-A-96 00562 (PROCTER & GAMBLE) 11 Janvier 1996 * page 6, ligne 35 - page 8, ligne 29 * * page 10, ligne 34 - page 18, ligne 12 * ---	1,6,11, 23,29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Ind.Cl.6)		
A	EP-A-0 320 218 (PROCTER & GAMBLE) 14 Juin 1989 * page 3, ligne 40 - page 6, ligne 14 * -----	1,23	A61K		
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
28 Novembre 1996		McConnell, C			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.				
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande				
O : diversion non écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				